

学校编码: 10384
学号: 22320121151307

密级_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

九龙江河口不同形态磷含量和溶解磷酸盐
氧同位素的季节变化特征及指示意义

Seasonal variation and implications of the concentration of
different phosphorus species and phosphate oxygen isotope
composition in Jiulong River estuary

王娟

指导教师姓名: 邢娜 助理教授

陈志刚 助理教授

专 业 名 称: 海 洋 化 学

论文提交日期: 2015 年 05 月

论文答辩时间: 2015 年 05 月

2015 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(厦门大学海洋与地球学院同位素海洋化学)课题(组)的研究成果,获得(厦门大学海洋与地球学院同位素海洋化学)课题(组)经费或实验室的资助,在(厦门大学海洋与地球学院同位素海洋化学)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘要.....	I
Abstract	III
第一章 绪论.....	1
1.1 磷的生物地球化学循环.....	1
1.1.1 磷的特征	1
1.1.2 磷的重要性	1
1.1.3 磷的全球生物地球化学循环	3
1.1.4 开阔大洋中的磷循环	4
1.1.5 土壤中磷的生物地球化学循环	5
1.1.6 河口区磷的生物地球化学循环	5
1.1.7 九龙江河口磷循环研究现状	7
1.2 磷酸盐氧同位素的应用	8
1.2.1 磷酸盐富集，浓缩方法的发展	9
1.2.2 磷酸盐氧同位素的测量	11
1.2.3 磷酸盐氧同位素对河口及海洋磷循环示踪的研究	11
1.3 研究目的及意义	12
第二章 研究方法	14
2.1 试验仪器与试剂	14
2.1.1 试验仪器	14
2.1.2 实验试剂	15
2.1.3 试验所需要的溶液	16
2.2 不同形态磷含量的测定	17
2.3 水的氧同位素的测定	17
2.4 磷酸盐氧同位素的富集，分离纯化过程	18
2.4.1 $Mg(OH)_2$ 共沉淀（MAGIC）富集磷酸盐	18

2.4.2 沉淀的溶解及磷钼酸铵 (APM) 沉淀的形成与溶解.....	20
2.4.3 磷酸铵镁 (MAP) 沉淀的形成与溶解.....	20
2.4.4 阳离子交换与分离	20
2.4.5 阴离子交换树脂除去有机质	20
2.4.6 鼓入 N_2 , 除去溶液中的 HCO_3^-	21
2.4.7 磷酸银 (Ag_3PO_4) 沉淀的形成与洗涤.....	21
2.5 磷酸盐氧同位素的测量.....	21
第三章九龙江河口不同形态磷含量和溶解磷酸盐氧同位素分布特征	
.....	23
3.1 九龙江河口概况.....	23
3.2 样品采集.....	23
3.3 不同月份不同形态磷含量及磷酸盐氧同位素的分布特征.....	25
3.3.1 2014 年 2 月 12 日样品的结果和讨论	25
3.3.2 2014 年 4 月 17 日样品的结果和讨论	29
3.3.3 2014 年 6 月 4 日样品的结果和讨论	33
3.3.4 2014 年 7 月 22 日样品的结果和讨论	37
3.3.5 2014 年 7 月 26 日样品的结果和讨论	40
3.3.6 2014 年 8 月 7 日样品的结果和讨论	44
3.3.7 2014 年 10 月 10 日样品的结果和讨论	47
3.3.8 2014 年 12 月 12 日样品的结果和讨论	50
3.4 不同形态磷含量和磷酸盐氧同位素的季节变化特征及意义.....	54
3.4.1 DIP 的季节变化特征及意义.....	54
3.4.2 DOP 的季节变化特征和意义	55
3.4.3 SPM 的季节变化特征及意义	56
3.4.4 PIP 的季节变化特征和意义	57
3.4.5 POP 的季节变化特征及意义.....	59
3.4.6 磷酸盐氧同位素的季节变化特征及意义	61
3.5 结论.....	64
第四章 结论与展望	74

4.1 结论	74
4.2 不足与展望	75
参考文献	76
附录	84
致谢	85

厦门大学博硕士论文摘要库

Content

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Biogeochemical phosphorus cycle	1
1.1.1 Characteristics of phosphorus.....	1
1.1.2 The importance of phosphorus	1
1.1.3 Global phosphorus cycle	3
1.1.4 Phosphorus cycle in open ocean	4
1.1.5 Phosphorus cycle in soil	5
1.1.6 Phosphorus cycle in eastuary.....	5
1.1.7 Phosphorus cycle in Jiulong River eastuary	7
1.2 Process of oxygen isotope composition in phosphate	8
1.2.1 Development of the technology of enrichment,purification of dissolved phosphate	9
1.2.2 The measurement of oxygen isotope composition in phosphate.....	11
1.2.3 Tracing phosphorus cycle in rivers and oceans using oxygen isotopes compositions in phosphate.....	11
1.3 Objectives of this thesis	12
Chapter 2 Methods	14
2.1 Experimental equipments and reagents	14
2.1.1 Experimental equipments	14
2.1.2 Experimental reagents	15
2.1.3 Experimental solution.....	16
2.2 Measurement of phosphorus of different species	17
2.3 Measurement of oxygen isotopes in water	17
2.4 The process of enrichment,purification of oxygen isotope in phosphate	18

2.4.1 Phosphate co-precipitation with magnesium hydroxide (MAGIC).....	18
2.4.2 Ammonium phospho-molybdate (APM) precipitation and dissolution	20
2.4.3 Magnesium ammonium phosphate (MAP) precipitation and dissolution ...	20
2.4.4 Cation exchange and separation	20
2.4.5 Removal of excess DOM by anion chromatography.....	20
2.4.6 Removal HCO_3^- by carrying N_2	21
2.4.7 Ag_3PO_4 precipitation	21
2.5 The measurement of oxygen isotope composition in phosphate	21
Chapter 3 Different forms of phosphorus content and dissolved phosphate oxygen isotope distribution in Jiulong River Estuary	23
3.1 Jiulong River Estuary Overview.....	23
3.2 Sampling.....	23
3.3 Different forms of phosphorus content and dissolved phosphate oxygen isotope distribution in different months.....	25
3.3.1 Samples' Result and Discussion in Feb12,2014.....	25
3.3.2 Samples' Result and Discussion in Apr17,2014	29
3.3.3 Samples' Result and Discussion in Jun4,2014	33
3.3.4 Samples' Result and Discussion in Jul22,2014	37
3.3.5 Samples' Result and Discussion in Jul26,2014	40
3.3.6 Samples' Result and Discussion in Aug7,2014.....	44
3.3.7 Samples' Result and Discussion in Oct10,2014.....	47
3.3.8 Samples' Result and Discussion in Dec12,2014	50
3.4 Seasonal variation and implications of the concentration of different phosphorus species and phosphate oxygen isotope	54
3.4.1 Seasonal variation and implications of DIP	54
3.4.2 Seasonal variation and implications of DOP	55
3.4.3 Seasonal variation and implications of SPM.....	56
3.4.4 Seasonal variation and implications of PIP	57
3.4.5 Seasonal variation and implications of POP.....	59
3.4.6 Seasonal variation and implications of phosphate oxygen isotope	61

3.5 Conclusions	64
Chapter 4 Conclutions and Outlook	74
4.1 Conclutions	74
4.2 Outlook.....	75
References.....	76
Appendix.....	84
Acknowledgement.....	85

摘 要

磷是生物生长所必需的营养元素，在天然水体环境中，磷的浓度比较低，可能会限制生物的生长。而若环境中的磷浓度过高，就会造成富营养化，甚至引发赤潮。磷在自然界中一般以磷酸盐的形式存在，主要分为溶解态磷和颗粒态磷，溶解态磷分为溶解无机磷和溶解有机磷，颗粒态磷又分为颗粒无机磷和颗粒有机磷。

磷是一种颗粒活性元素，它只有一种稳定同位素 (^{31}P)，因此无法利用稳定同位素技术研究磷循环。研究发现磷酸盐氧同位素在生物或酶的作用下会与水发生氧交换，而非生物作用磷酸盐和水间不会发生氧交换。因此一些研究用磷酸盐氧同位素 ($\delta^{18}\text{O}_\text{p}$) 来示踪磷的源区或生物对磷的利用情况。河口区磷循环会影响河流向海洋的磷输入，因此本研究在 2014 年每 2 个月对九龙江河口进行一次采样，测量水样各种形态磷的浓度及 $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ 。

研究发现，九龙江河口溶解态磷占的份额要高于颗粒态的磷，而溶解无机磷 (DIP) 又是溶解态磷最主要的存在形式。DIP 浓度与盐度有很好的线性关系，随盐度的增加而逐渐减小。但 4 月份 DIP 浓度和盐度的相关性较差。不同月份海水端 DIP 浓度很接近，淡水端变化稍大，且总体上是冬季高于夏季。溶解有机磷 (DOP) 的浓度很低，且随盐度的变化很小。颗粒无机磷 (PIP) 和颗粒有机磷 (POP) 的浓度随盐度的增加逐渐降低。10 月浓度最高，变化范围最大，4 月和 12 月浓度低于 10 月，但高于其他月份。同样是各月份在淡水端的差别较大，在海水端差别不大。悬浮颗粒物 (SPM) 与 PIP、POP 的变化趋势类似。

九龙江河口水样的氧同位素 ($\delta^{18}\text{O}_\text{w}$) 和盐度有很好的线性关系，所以满足两端元混合模型，可计算出磷酸盐氧同位素的混合模型值 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{p(mix)}}$)。同样，由磷酸盐-水的氧同位素分馏平衡关系式可计算出磷酸盐氧同位素的理论平衡值 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{p(Equ)}}$)。 $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ 实测结果显示它们基本随着盐度的增加而增加，但各月份间没有明显的变化规律。发现各月份实测值总体上与混合模型值接近，冬季低于理论平衡值，而夏季高于理论平衡值。说明天然样品 $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ 的变化没有预测的大，即生物活动对 $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ 的改造较小，其主要代表源区特征。

台风过后，DIP 浓度增加，DOP 浓度降低，PIP 浓度变化不明显，POP 浓度

降低，而 SPM 浓度在低盐度处增加，在中高盐度降低，磷酸盐氧同位素的变化不明显。

关键词：九龙江河口；磷的形态；磷酸盐氧同位素

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Phosphorus is an essential nutrient for all living organism, however, the concentrations of phosphorus in most ocean surface waters are low and may limit the organism growth. And if the phosphorus concentration in the environment too high will cause eutrophication, even cause red tide phenomenon. The orthophosphate is the major inorganic form of P in nature, including dissolved phosphorus and particulate phosphorus, dissolved phosphorus include dissolved organic phosphorus and dissolved organic phosphorus, particulate phosphorus comprises particles of inorganic phosphorus and particulate organic phosphorus.

P is particle active element, it cannot be used as an isotopic tracer for biogeochemical study due to it is only one stable isotope (^{31}P). The study found that phosphate under the action of oxygen isotope in biological or enzymes would occur with water and oxygen exchange, rather than biological effect of phosphate and water will not happen between oxygen exchange. So some research with phosphate oxygen isotope ($\delta^{18}\text{O}_\text{p}$) to trace the source area of phosphorus or biological utilization of phosphorus. Estuary phosphorus cycles will affect river phosphorus input to the ocean phosphorus, the research object is Jiulong River estuary, we sampling every two months, measuring various forms of phosphorus concentrations and $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$.

The study found that in Jiulong River Estuary, the proportions of dissolved phosphorus higher than particulate phosphorus, and dissolved organic phosphorus (DIP) is the main forms in dissolved phosphorus. With the increasing of salinity, the concentration of DIP decreasing, and the concentration of DIP in April is a little abnormal, DIP concentrations in different months is very close in Sea-side, changes in freshwater side relatively large, it is generally higher in winter than in summer. The concentration of dissolved organic phosphorus (DOP) is low and the range of variation is not obvious. With the increasing of salinity, the concentration of PIP and POP decreasing. The concentration in Oct is the highest and the variations range is the biggest, the concentration in April and December is lower than Oct, but higher than

others. Freshwater larger difference, Sea - side water close. Suspended particulate matter (SPM) have the same trend in salinity with POP with POP.

Jiulong River estuary water samples accord with hybrid model, the reason is the oxygen isotopes composition of the water ($\delta^{18}\text{O}_w$) has a good linear relationship with salinity. Through hybrid model can calculate the mixed value ($\delta^{18}\text{O}_{p(\text{mix})}$). Through the Phosphate - water oxygen isotope fractionation equilibrium relation to calculate the theoretical equilibrium value ($\delta^{18}\text{O}_{p(\text{equ})}$), the measured value ($\delta^{18}\text{O}_p$) and hybrid model can calculate the mixed value ($\delta^{18}\text{O}_{p(\text{mix})}$). Experimental results ($\delta^{18}\text{O}_p$) show that they are substantially increases with salinity, but among the month no significant variation. The value in every month generally close to mixed model values, it lower than theoretical equilibrium value in winter and higer in summer. It shows the $\delta^{18}\text{O}_p$ changes in natural samples smaller than predictable, namely the transformation of biological activities is small to $\delta^{18}\text{O}_p$, the main representative of the source characteristics.

After typhoon the concentration of DIP increase, lower DOP concentration, PIP concentration change is not obvious, and POP concentration reduces, SPM concentration in low salinity is increased, in high salinity is reduced, the change in the oxygen isotope phosphate obvious.

Key words: Jiulong River estuary; Phosphorus form; Phosphate oxygen isotopes composition

第一章 绪论

1.1 磷的生物地球化学循环

1.1.1 磷的特征

磷(P)的原子序数是 15, 它的相对原子质量是 30.97, 在元素周期表中, 磷(P)位于第三周期第五主族, 所以磷单质在自然环境中不能稳定的存在, 而磷的化学性质也就决定了磷主要以磷酸盐的形式参与磷的生物地球化学循环(陈锦芳, 2006)。

天然水体中的磷主要分成颗粒态和溶解态。颗粒态磷一般是指 $>0.45\mu\text{m}$ 颗粒物中的磷, 而溶解态磷是指用孔径 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后滤液中的磷。颗粒态和溶解态磷都是由无机磷和有机磷构成, 分为溶解无机磷(DIP)、溶解有机磷(DOP)、颗粒无机磷(PIP)和颗粒有机磷(POP)(Vander Zee 等, 2007)。

目前总共发现 23 种磷的同位素, 其中只有 ^{31}P 最为稳定。其它同位素都具有放射性, 其中 ^{32}P ($T_{1/2}=14.28\text{d}$) 和 ^{33}P ($T_{1/2}=25.3\text{d}$) 的半衰期比较长, 其余的同位素都为极不稳定的放射性同位素。所以 ^{32}P 和 ^{33}P 可以作为示踪剂用于实验室的培养和野外的观测(张远辉等, 2003)。约有 90%的 ^{32}P 和 ^{33}P 于大气中产生, 通过湿沉降进入海洋的表层(Lal, 2001), 所以表层水中 ^{32}P 和 ^{33}P 的含量相对较高, 而深层海水中 ^{32}P 和 ^{33}P 的含量相对较低(陈锦芳, 2006)。尽管 ^{32}P 和 ^{33}P 有比较低的通量, 但它仍是研究近岸和开阔大洋磷循环的一个重要的工具(Benitez-Nelson 和 Karl, 2002; Lal 等, 1988; 陈锦芳, 2006)。

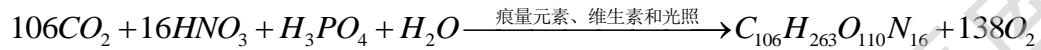
1.1.2 磷的重要性

磷(P)对于所有生物体来说都非常重要。它是构成生物结构和功能的主要元素(Bridger 和 Henderson, 1983; Schlesinger, 1991; Lehninger 等, 1993; Karl 和 Björkman, 2002), 在生物体内存在着许多生物化学反应, 磷几乎参与所有生理上的化学反应。在一些关键性的反应中磷是重要的参数(Westheimer, 1987), 比如一些遗传物质的形成(如 DNA、RNA), 生物体内通过三磷酸腺苷(Adenosine triphosphate, ATP)进行的化学能量转移反应等(Ruttenberg, 2003)。另外, 磷也是生物体内许多细胞结构的重要的组成成分, 比如细胞壁、骨头及牙齿中的磷脂、磷蛋白和磷灰石。在一些生物体内, 磷还以细胞内聚磷酸盐小颗粒的形式存

在（图 1.1）。

磷的生物可利用性可以有效的影响各种环境的初级生产力、物种的分布及生态系统结构，包括土壤、河流、湖泊、河口、开阔大洋及海底沉积物（Karl 等, 2001; Benitez-Nelson, 2000; Sharp, 1991; Smith, 1984）。

磷（P）以 PO_4^{3-} 的形式存在，它在植物的光合作用中有着重要的作用，它参与的反应可以用下面的公式来表示：



磷的生物可利用性会影响到全球的碳循环和大气中二氧化碳的收支平衡，从而影响全球气候。大气中的磷主要以气溶胶磷酸盐形式存在，不能以气体形式进入海洋，因而在比较长的地质时间尺度上，对全球海洋生物生产力起控制作用的可能是磷，而它也被认为是水生生态系统中最终的限制性营养元素（Toggweiler, 1999; Tyrrell, 1999），从而影响生态系统中的初级生产力和碳的埋藏通量（Delaney, 1998; Föllmi, 1996; Broecker 等, 1982）。

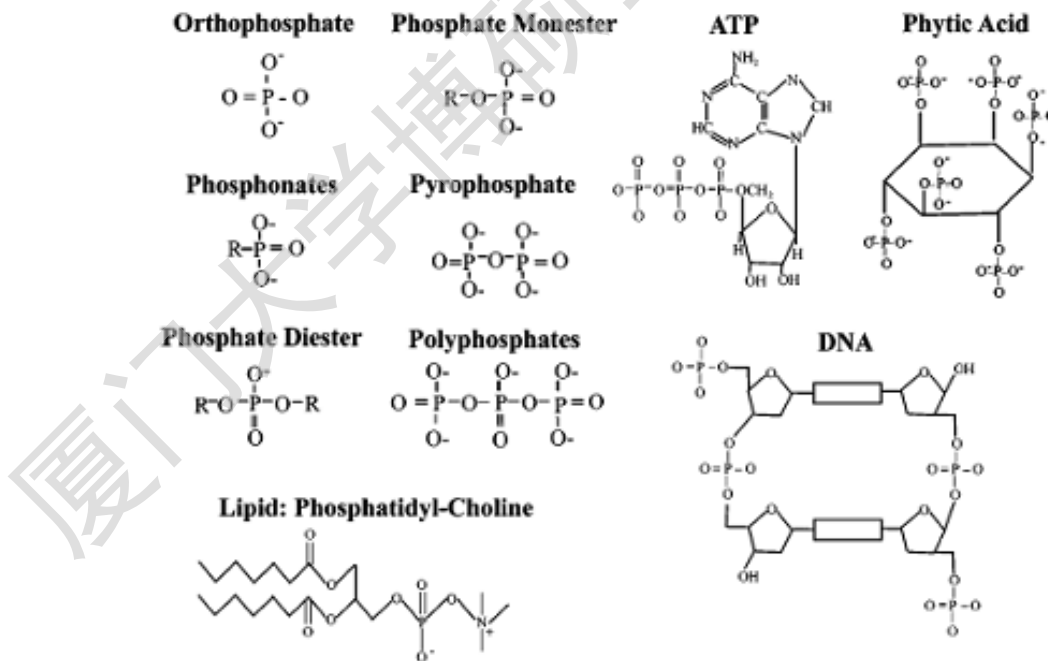


图 1.1 生物体内主要的含磷化合物（Paytan 和 McLaughlin, 2007）

Fig1.1 Major P-contained compounds in organisms

(Paytan and McLaughlin, 2007)

1.1.3 磷的全球生物地球化学循环

在地壳元素组成中,磷的丰度是第 11 位,质量分数约为 0.1%(Klein 等, 1993; Fairbridge, 1972)。这些磷大多数是以磷酸盐矿物的形式存在于各种岩石中。已发现的磷酸盐的矿物大约有 300 种,但是 95%的磷都是以磷灰石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})]$ 的形式存在 (Jahnke, 1992)。磷酸盐矿物中的磷没有办法被生物直接利用,需要通过各种生物化学反应转化成溶解磷酸盐(DIP)才能被生物利用(Ruttenberg, 2003)。

自然界磷循环的过程是:地壳隆起,含磷矿物暴露在大气中,岩石和土壤中的磷经过物理侵蚀和化学风化等作用,变成溶解态和颗粒态磷,通过地表径流进入河流、湖泊,最后进入海洋,在途中一部分可溶解态磷被生物利用进入生物地球化学循环,有的则被土壤或沉积物吸附而重新被固定在矿物中。最终进入海洋的溶解态磷会参与海洋中的生物地球化学循环,一部分磷也会很快被生物吸收转化为颗粒磷,进而沉降进入海底沉积层被埋藏,直到地质活动将它们暴露出水面,再次参加循环(张秀梅等, 2001)(图 1.2)。

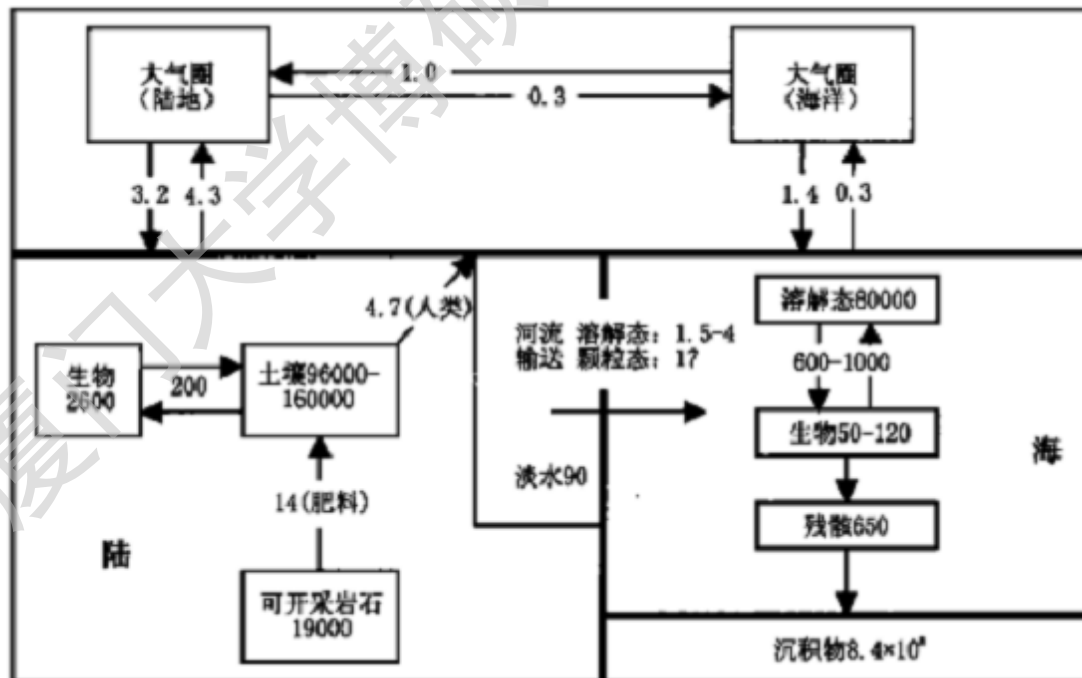


图 1.2 全球磷循环 (张秀梅等, 2001)

Fig1.2 The global phosphorus cycle (Zhang et al., 2001)

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.